

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-310455

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
 C04B 35/495
 H01B 3/12
 H01G 4/12
 H01G 4/40
 H01P 1/203
 H01P 1/205
 H01P 11/00
 H03H 7/075

(21)Application number : 10-360397

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1998

(72)Inventor : SUGIMOTO YASUTAKA
TAKAGI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 10 63978 Priority date : 27.02.1998 Priority country : JP

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND CERAMIC ELECTRONIC PART USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition having high dielectric constant and Q value and temperature stability and capable of sintering at relatively low temperatures by mixing a BaO-TiO₂-ReO₃/2-Bi₂O₃-based first porcelain composition with a glass composition containing SiO₂, B₂O₃, an alkaline earth oxide and Li₂O at a specific ratio.

SOLUTION: A glass composition comprising 13–50 wt.% SiO₂, 3–30 wt.% B₂O₃, 40–80 wt.% alkali earth oxide and 0.1–10 wt.% Li₂O is used. Rare earth element (Re) can be used alone or in combination. A first porcelain composition preferably comprises xBaO-yTiO₂-zReO₃/2 [5≤x≤20, 52.5≤y≤70 and 15≤z≤42.5 (mol.%)] as a main component and Bi₂O₃ in an amount of 3–30 wt.% based on 100 pts.wt. main component. The content of the first porcelain composition is preferably 75–95 wt.% and the content of the glass composition is preferably 2–20 wt%. Although CuO may be contained as a subsidiary component, the content is preferably ≤5 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310455

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int. C l. ⁶

C 0 4 B 35/46
35/495
H 0 1 B 3/12 3 0 3
H 0 1 G 4/12 3 5 8
4/40

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46 D
H 0 1 B 3/12 3 0 3
H 0 1 G 4/12 3 5 8
H 0 1 P 1/203
1/205 B

審査請求 未請求 請求項の数 9

O L

(全 1 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-360397

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者

杉本 安隆
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者

鷹木 洋
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 全啓

(22) 出願日

平成10年(1998)12月18日

(31) 優先権主張番号 特願平10-63978

(32) 優先日 平10(1998)2月27日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(54) 【発明の名称】誘電体磁器組成物およびそれを用いたセラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 誘電率やQ値が高く、また所望の温度安定性を有し、しかも比較的低温で焼結可能な誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる誘電体磁器組成物は、 $B_aO - TiO_2 - ReO_{3/2} - BiO_3$ (但し、 Re は希土類元素) 系磁器組成物とガラス組成物との混合体からなり、ガラス組成物は、13～50重量%の SiO_2 と、3～30重量%の B_2O_3 と、40～80重量%のアルカリ土類酸化物と、0.1～10重量%以下の Li_2O とを含む。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $BaO - TiO_2 - Re_{x/2} - Bi_2O_3$ (但し、 Re は希土類元素) 系第1磁器組成物とガラス組成物との混合体からなり。
前記ガラス組成物は、13～50重量%の SiO_2 と、3～30重量%の B_2O_3 と、40～80重量%のアルカリ土類酸化物と、0.1～10重量%の Li_2O とを含む、誘電体磁器組成物。

【請求項2】 副成分として、 CuO を含む、請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 前記第1磁器組成物は、 $x BaO - y TiO_2 - z Re_{x/2} O_3$ (但し、 x, y, z はモル%であり、 $5 \leq x \leq 20, 52, 5 \leq y \leq 70, 15 \leq z \leq 42, 5, x + y + z = 100$) を主成分として、主成分100重量部に対し、3～30重量%の Bi_2O_3 を含む、請求項1または請求項2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 前記ガラス組成物に含まれるアルカリ土類酸化物は、 SrO, CaO および MgO の内から選ばれる少なくとも一種と、 BaO とからなり、かつこれらの比率は、 SrO が35重量%以下、 CaO が35重量%以下、 MgO が20重量%以下、および BaO が40～95重量%の範囲内にある、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項5】 前記各成分の混合比率は、前記第1磁器組成物が75～95重量%、前記ガラス組成物が2～20重量%、および CuO が5重量%以下である、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】 前記ガラス組成物の前記 Li_2O は0.5～10重量%の範囲内であり、さらに、 $TiO_2, CaTiO_3, SrTiO_3$ および $Nd_2Ti_2O_7$ の内から選ばれる少なくとも1種の第2磁器組成物を含む、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項7】 前記各成分の混合比率は、前記第1磁器組成物が50～98重量%、前記ガラス組成物が2～20重量%、前記第2磁器組成物が30重量%以下、および CuO が3重量%以下である、請求項6に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の誘電体磁器組成物を用いた、セラミック電子部品。

【請求項9】 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の誘電体磁器組成物を用いてLC複合部品とした、セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は誘電体磁器組成物およびそれを用いたセラミック電子部品に関し、特にたとえば、マイクロ波用共振器、フィルタ、積層コンデンサ

2

等に用いられる誘電体や多層回路基板用セラミック素材として用いられる誘電体磁器組成物およびそれを用いたセラミック電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、マイクロ波用の共振器やフィルタ等の電子部品の小型化を図るため、空洞共振器を高い誘電率を有するセラミック誘電体に置き換える努力がなされてきた。これは誘電体の誘電率 ϵ とすると、誘電体内部では電磁波の持つ波長が自由空間での波長の $1/\sqrt{\epsilon}$ に短縮される効果を利用し、共振器やフィルタ等の小型化を図るものである。ところが、誘電体共振器として使用できる温度係数を持つセラミック誘電体材料の比誘電率 ϵ はこれまでのところ100以下に限定されていて、最近のさらなる小型化の要求には応えられなくなってきた。一方、セラミック誘電体材料の比誘電率 ϵ の値の制約の下でこの要求に応えるために、従来よりマイクロ波回路で知られるLC共振器を用いる方法は有効であり、積層コンデンサや多層基板などで実用化されている積層工法をLC回路の構成に応用すれば、より一層の小型化と高い信頼性を合わせもつ電子部品を作製することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、積層工法によってマイクロ波帯域で高いQ値を持つLC共振器を得るためにには、積層コンデンサや多層回路基板に内蔵する内部電極の導電率が高いことが必要とされる。すなわち、誘電体や多層回路基板と同時焼成される内部電極には金、銀または銅などの導電率の高い金属材料を使用することが必要となる。このため、誘電体材料は、高誘電率、高Q値、高温度安定性に加えて融点の低い金属材料からなる内部電極と同時に焼成できる低温焼結材料であることが必要となるが、このような要求をすべて満たす誘電体材料は見出されていない。

【0004】 それゆえに、本発明の主たる目的は、誘電率やQ値が高く、また所望の温度安定性を有し、しかも比較的低温で焼結可能な誘電体磁器組成物およびそれを用いたセラミック電子部品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかる誘電体磁器組成物は、 $BaO - TiO_2 - Re_{x/2} - Bi_2O_3$ (但し、 Re は希土類元素) 系第1磁器組成物とガラス組成物との混合体からなり、ガラス組成物は、13～50重量%の SiO_2 と、3～30重量%の B_2O_3 と、40～80重量%のアルカリ土類酸化物と、0.1～10重量%の Li_2O とを含む、誘電体磁器組成物である。なお、希土類元素 Re としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuがあり、これらを適宜、単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0006】また、本発明にかかる誘電体磁器組成物は、副成分として、CuOを含んでもよい。

【0007】さらに、本発明にかかる誘電体磁器組成物において、第1磁器組成物は、 $x\text{BaO}-y\text{TiO}_2-z\text{Re}_{3/2}$ （但し、x, y, zはモル%であり、 $5 \leq x \leq 20$ 、 $52 \leq y \leq 70$ 、 $15 \leq z \leq 42.5$ 、 $x+y+z=100$ ）を主成分として、主成分100重量部に対し、3~30重量%の Bi_2O_3 を含むことが好ましい。

【0008】また、本発明にかかる誘電体磁器組成物において、ガラス組成物に含まれるアルカリ土類酸化物は、SrO、CaOおよびMgOの内から選ばれる少なくとも一種と、BaOとからなり、かつこれらの比率は、SrOが35重量%以下、CaOが35重量%以下、MgOが20重量%以下、およびBaOが40~95重量%の範囲内にあることが好ましい。

【0009】さらに、本発明にかかる誘電体磁器組成物において、各成分の混合比率は、第1磁器組成物が75~95重量%、ガラス組成物が2~20重量%、およびCuOが5重量%以下であることが好ましい。

【0010】また、本発明にかかる誘電体磁器組成物は、ガラス組成物の Li_2O を0.5~1.0重量%の範囲内にして、さらに、 TiO_2 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 および $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の内から選ばれる少なくとも1種の第2磁器組成物を含んでもよい。その場合において、各成分の混合比率は、第1磁器組成物が50~98重量%、ガラス組成物が2~20重量%、第2磁器組成物が30重量%以下、およびCuOが3重量%以下であることが好ましい。

【0011】また、本発明にかかるセラミック電子部品は、本発明にかかる誘電体磁器組成物を用いた、セラミック電子部品である。さらに、本発明にかかるセラミック電子部品は、本発明にかかる誘電体磁器組成物を用いてLC複合部品とした、セラミック電子部品である。

【0012】上述のように、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Re}_{3/2}$ （Re_{3/2}は希土類元素）系第1磁器組成物と、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ -アルカリ土類酸化物-L₂O₃系ガラス組成物との混合体で誘電体磁器組成物を構成すると、比抵抗の小さい銀や金あるいは銅のいずれかを主成分とする導体の融点より低い温度で焼結することができる。しかも、高周波域、特にマイクロ波、ミリ波領域において比誘電率が高く、温度安定性に優れた誘電体磁器組成物を得ることができる。また、磁器組成物とガラス組成物との混合物に副成分としてCuOを添加すれば、さらに焼結温度を下げることができ、Q値や誘電率を高くすることができる。さらに、 TiO_2 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は負の誘電率温度特性を有し、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は正の誘電率温度特性を有するので、これらを適当な量だけ添加することにより、得られる誘電体磁器組成物ないしセラミック電子部品の誘電率の温度係数を所望の

値に調整することができる。したがって、このような誘電体磁器組成物を用いることにより、金、銀、銅などの比抵抗の小さい内部電極との同時焼成が可能となり、これらの内部電極を内蔵した高周波特性に優れ、望ましい誘電率の温度係数を持った誘電体や多層回路基板などを得ることが可能となる。また、この誘電体磁器組成物を用いれば、積層工法により高Q値をもつLC共振器やLCフィルタ、積層コンデンサなどの電子部品をさらに小型化することが可能になる。

【0013】次に、本発明の組成範囲が好ましいとする理由について説明する。まず、ガラス組成物は、13重量%以上50重量%以下の SiO_2 、3重量%以上30重量%以下の B_2O_3 、40重量%以上80重量%以下のアルカリ土類酸化物（BaO、SrO、CaO、MgO）、0.1重量%以上10重量%以下の Li_2O からなる。これらの内、 SiO_2 は、ガラス組成物全体の50重量%を超えるとガラス組成物の軟化温度が高くなりすぎ、誘電体磁器組成物に添加したとき焼結しない。また、13重量%を下まわると耐湿性に問題が生じる。また、 B_2O_3 は、ガラス粘度を低下させる働きを有し、誘電体磁器組成物の焼結を促す。しかし、30重量%を超えると耐湿性に問題が生じる。また3重量%以下では1000°C以下では焼結しない。

【0014】さらに、アルカリ土類酸化物は、磁器組成物とガラス組成物との反応を促進させガラス組成物の軟化点を下げる働きがある。しかし、ガラス組成物中のアルカリ土類酸化物が40重量%を下回ると焼結性が下がり1000°C以下の焼結が困難になる。一方、80重量%を上回ると耐湿性に問題が生ずる。また、アルカリ土類酸化物中のBaO量が95重量%を上回ると耐湿性に問題が生じ、40重量%を下回ると焼結性が困難となる。さらに、SrO、CaO、MgOの内少なくとも1つを5重量%含まなければ、耐湿性に問題が生ずる。また、 Li_2O はガラスの軟化点を下げる働きをするが、0.1重量%未満では軟化点が高くなりすぎ焼結せず、10重量%を上回ると耐湿性に問題が生じる。さらに、 TiO_2 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は、添加量が30重量%を超えると焼結性が悪くなるので、30重量%以下の範囲で添加される。

【0015】次に、主成分の組成範囲について説明する。図1に示すものは、本発明に係る誘電体磁器組成物に用いる磁器組成物の主成分である $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Re}_{3/2}$ 系磁器組成物の組成範囲を表した組成図（ $\text{Bi}_2\text{O}_3:10\text{wt\%外添加}$ ）である。この $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Re}_{3/2}$ 系磁器組成物の組成比は、 $x\text{BaO}-y\text{TiO}_2-z\text{Re}_{3/2}$ と表したとき、モル%で表すx, y, zが、

$$5 \leq x \leq 20$$

$$52.5 \leq y \leq 70$$

$$15 \leq z \leq 42.5$$

$$x + y + z = 100$$

となる範囲であって、図1の斜線を施した領域内にある。図1に示すA領域にあっては焼結が困難となって、通常焼結に必要な温度である1400°Cになつても多孔質の磁器しか得られなくなる。B領域にあっては温度特性、すなわち多層回路基板の内部に形成されたキャパシタの静電容量の温度変化率がマイナス側に大きくなりすぎる。C領域においては比誘電率が小さくなりすぎるとともに、焼結性も不安定になる。また、D領域にあっては温度変化率がプラス側に大きくなり、比誘電率も下がつてくる。

【0016】また、本発明にかかる誘電体磁器組成物は、 Bi_2O_3 を含む。 Bi_2O_3 を含有することによって、より安定した特性を有する高周波誘電体磁器組成物が得られ、焼結温度も低下する。しかし、 Bi_2O_3 を30重量%を超えて添加するとQ値が下がってしまう。そこで、 Bi_2O_3 は、図1の斜線を施した組成範囲内にある $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Re}_{3/2}\text{O}_{3/2}$ 系磁器組成物に対し、3重量%以上、30重量%以下の範囲で添加することが好ましい。

【0017】また、ガラス組成物の添加量が2重量%を下回ると焼結が困難になる。逆に20重量%を上回ると耐湿性が低下し、比誘電率が低下する。

【0018】さらに、 CuO も焼結助材として働くが、5重量%を上回ると絶縁抵抗が下がり、Q値が低下し、

誘電率の温度係数が正側に大きくなりすぎる。

【0019】本発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0020】

【発明の実施の形態】(実施例1)最初に磁器組成物を作製した。まず、 BaO と TiO_2 と $\text{Re}_{3/2}\text{O}_{3/2}$ (Re は希土類元素)のモル比が表1の主成分の欄に示す組成比となるように BaCO_3 、 TiO_2 、 $\text{Re}_{3/2}\text{O}_{3/2}$ を秤

10 量混合した。次に、 Bi_2O_3 の粉末を表1の副成分の欄に示す組成比(主成分100重量部に対する重量比)となるように混合物中に添加し、十分に混合した後、150°Cで1時間仮焼した。ついで、この仮焼物を粉碎して混合した後、130°Cで焼成した。この焼成物を再び粉碎して、表1に示すように第1磁器組成物としての高周波用磁器組成物S1～S25を作製した。ついで、S1～S25までの各磁器組成物の比誘電率、Q値及び誘電率の温度係数(ppm/°C)を測定した。この測定結果を表1に併せて示す。これらを以下に示す誘電体磁器組成物の調整に用いた。なお、表1において、 $\text{Re}_{3/2}\text{O}_{3/2}$ の欄には、 Re として使用した希土類元素の元素記号を示した。また、 Bi_2O_3 量は、主成分100重量部に対する重量%である。

【0021】

【表1】

第1磁器組成物 No.	主成分組成(モル比)			副成分 重量比 Bi ₂ O ₃	比誘電率 ϵ	Q at 1GHz	誘電率の温 度係数 (ppm/ °C)
	BaO	TiO ₂	ReO _{3/2}				
S 1	13	61	Nd:26	15	105	4000	+35
S 2	15	70	Nd:15	15	95	2000	-60
S 3	20	55	Nd:25	15	90	2500	-80
S 4	5	70	Nd:25	15	75	3000	-50
S 5	5	55	Nd:40	15	64	2000	+40
S 6	20	60	Nd:20	15	110	3000	-90
S 7	10	75	Nd:15	15	82	2500	-100
S 8	2	65	Nd:33	15	60	2000	+30
S 9	10	50	Nd:40	10	57	2000	+60
S 10	13	61	Nd:26	0	65	3500	-10
S 11	13	61	Nd:26	3	82	3800	-10
S 12	13	61	Nd:26	30	101	3000	+60
S 13	13	61	Nd:26	35	95	500	+80
S 14	13	65	Nd:22	3	79	3000	-5
S 15	13	60	Nd:27	3	65	3200	+30
S 16	25	60	Nd:20	3	79	1800	-90
S 17	2	5	Nd:93	3	39	2000	+50
S 18	13	61	La:26	15	105	3000	0
S 19	13	61	Pr:26	15	99	4000	-5
S 20	13	61	Sm:26	15	97	4500	+5
S 21	13	61	26 (La/Nd=0.5/0.5)	15	99	4000	0
S 22	13	61	26 (Pr/Nd=0.25/0.75)	15	99	4000	0
S 23	13	65	22 (Pr/Nd=0.25/0.75)	15	105	3000	-5
S 24	13	65	22 (Pr/Nd=0.5/0.5)	15	103	4000	+5
S 25	13	61	26 (Sm/Nd=0.5/0.5)	15	96	4500	+10
S 42	15	75	Nd:10	15	85	2000	-120

【0022】ガラス組成物に関しては、表2に示す組成比(重量比)になるように、BaO, SrO, CaO, MgO, B₂O₃, SiO₂, Li₂Oをそれぞれ秤量し十分混合した後、1100°C~1400°Cの温度で溶融させ、水中投入して急冷後、湿式粉碎してガラス組成物G1~G30を作製した。なお、表2において

Rはアルカリ土類金属を示す。また、RO総量、B₂O₃、SiO₂、Li₂Oの量は、それぞれのガラス組成物中の重量%である。

【0023】

【表2】

ガラス組成物 No.	アルカリ土類酸化物RO					B ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O			
	RO 組成 量	RO中の各成分の重量%									
		BaO	SrO	CaO	MgO						
G 1	61	82	11	5	2	14	23	2			
G 2	30	82	11	5	2	29	39	2			
G 3	40	82	11	5	2	25	33	2			
G 4	80	82	11	5	2	5	13	2			
G 5	90	82	11	5	2	3	5	2			
G 6	67	82	11	5	2	1	30	2			
G 7	66	82	11	5	2	3	29	2			
G 8	50	82	11	5	2	30	18	2			
G 9	44	82	11	5	2	40	14	2			
G 10	70	82	11	5	2	20	8	2			
G 11	68	82	11	5	2	17	13	2			
G 12	40	82	11	5	2	8	50	2			
G 13	30	82	11	5	2	8	60	2			
G 14	63	82	11	5	2	14	23	0			
G 15	62.9	82	11	5	2	14	23	0.1			
G 16	57	82	11	5	2	12	21	10			
G 17	55	82	11	5	2	11	19	15			
G 18	61	30	35	25	10	14	23	2			
G 19	61	40	33	24	3	14	23	2			
G 20	61	95	2	2	1	14	23	2			
G 21	61	100	0	0	0	14	23	2			
G 22	61	85	0	13	2	14	23	2			
G 23	61	45	35	18	2	14	23	2			
G 24	61	40	45	13	2	14	23	2			
G 25	61	85	13	0	2	14	23	2			
G 26	61	50	12	35	2	14	23	2			
G 27	61	40	13	45	2	14	23	2			
G 28	61	83	12	5	0	14	23	2			
G 29	61	60	15	5	20	14	23	2			
G 30	61	55	15	5	25	14	23	2			

【0024】次に、磁器組成物S 1～S 25にそれぞれ表3および表4に示す組成比でG 1～G 30のガラス組成物およびCuO粉末を加えて十分に混合して調合原料とした。さらにこの調合原料に対して適量のバインダ、可塑材、溶剤を加え、混練してスラリーを得た。こうして得たスラリーをドクターブレード法により厚さ50 μmのシート状に成形し、成形されたセラミックグリーンシートを縦30 mm横10 mmの大きさにカットして、0.5 mmの厚さに圧着した。この後、大気中、950

00°Cの温度で1時間焼成し、試料No. 1～67の板状の誘電体磁器組成物を得た。そして、これらの試料について、比誘電率、Q値、誘電率の温度係数(ppm/°C)の各特性について測定した。これらの結果を表3および表4に併せて示す。なお、表3および表4における各成分量は、それぞれの誘電体磁器組成物中の重量%である。また、比誘電率は1 MHzで測定した。

【0025】

【表3】

11

12

試料 No.	第1磁器 組成物		ガラス 組成物		CuO 量	焼成 温度 ℃	比誘 電率 ϵ	Q	誘電率の 温度係数 ppm/°C	備 考
	No	量	No	量						
1	S1	88.5	G1	10	1.5	900	78	3700	-5	
2	S2	88.5	G1	10	1.5	900	67	1900	-40	
3	S3	88.5	G1	10	1.5	900	62	2000	-55	
4	S4	88.5	G1	10	1.5	900	58	2500	-54	
5	S5	88.5	G1	10	1.5	900	52	1800	+10	
6	S6	88.5	G1	10	1.5	900	82	2500	-110	
7	S7	88.5	G1	10	1.5	900	58	1700	-130	
8	S8	88.5	G1	10	1.5	900	40	1300	0	
9	S9	88.5	G1	10	1.5	900	35	1000	+25	
*10	S10	88.5	G1	10	1.5	900	—	—	—	未焼結
11	S11	88.5	G1	10	1.5	900	67	3000	-20	
12	S12	88.5	G1	10	1.5	900	82	1500	+25	
13	S13	88.5	G1	10	1.5	900	73	800	+40	
*14	S1	88.5	G2	10	1.5	900	—	—	—	未焼結
15	S1	88.5	G3	10	1.5	900	69	8500	-15	
16	S1	88.5	G4	10	1.5	900	78	3000	-20	
*17	S1	88.5	G5	10	1.5	900	80	2500	-30	耐湿不良
*18	S1	88.5	G6	10	1.5	900	—	—	—	未焼結
19	S1	88.5	G7	10	1.5	900	72	4000	-5	
20	S1	88.5	G8	10	1.5	900	76	2500	-10	
*21	S1	88.5	G9	10	1.5	900	77	2400	-20	耐湿不良
*22	S1	88.5	G10	10	1.5	900	81	2100	-20	耐湿不良
23	S1	88.5	G11	10	1.5	900	79	2700	-10	
24	S1	88.5	G12	10	1.5	900	75	3000	+5	
*25	S1	88.5	G13	10	1.5	900	—	—	—	未焼結
*26	S1	88.5	G14	10	1.5	900	—	—	—	未焼結
27	S1	88.5	G15	10	1.5	900	73	3800	+10	
28	S1	88.5	G16	10	1.5	900	79	2800	-20	
*29	S1	88.5	G17	10	1.5	900	80	2000	-20	耐湿不良
30	S1	88.5	G18	10	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
31	S1	88.5	G19	10	1.5	900	69	3000	+15	
32	S1	88.5	G20	10	1.5	900	80	3200	-10	
33	S1	88.5	G21	10	1.5	900	81	3100	-5	耐湿性不十分
34	S1	88.5	G22	10	1.5	900	79	320	-5	
35	S1	88.5	G23	10	1.5	900	70	3000	+15	

*印は本発明の範囲外

【0026】

【表4】

試料 No.	第1磁器 組成物		ガラス 組成物		CuO 量	焼成 温度 ℃	比誘 電率 ε	Q	誘電率の 温度係数 ppm/℃	備 考
	No.	量	No.	量						
36	S1	88.5	G24	10	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
37	S1	88.5	G25	10	1.5	900	77	3200	0	
38	S1	88.5	G26	10	1.5	900	68	2800	+20	
39	S1	88.5	G27	10	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
40	S1	88.5	G28	10	1.5	900	79	3000	+5	
41	S1	88.5	G29	10	1.5	900	63	3300	0	
42	S1	88.5	G30	10	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
43	S1	90.0	G1	10	0	900	63	2000	+15	
44	S1	89.8	G1	10	0.2	900	72	3000	+5	
45	S1	87.0	G1	10	3.0	900	79	2400	-10	
46	S1	87.0	G1	10	5.0	900	85	100	+210	
47	S1	97.0	G1	1.5	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
48	S1	95.5	G1	2	2.5	900	82	3000	-50	
49	S1	78.5	G1	20	1.5	900	55	1200	+30	
50	S1	68.5	G1	30	1.5	900	43	500	+60	耐湿性不十分
51	S14	88.5	G1	10	1.5	900	52	2000	-5	
52	S15	88.5	G1	10	1.5	900	48	2700	+85	
53	S16	88.5	G1	10	1.5	900	58	1500	-110	
54	S17	88.5	G1	10	1.5	900	25	1200	+45	
55	S18	88.5	G1	10	1.5	900	80	3000	-20	
56	S19	88.5	G1	10	1.5	900	77	3300	-15	
57	S20	88.5	G1	10	1.5	900	75	3500	+15	
58	S21	88.5	G1	10	1.5	900	78	3600	-10	
59	S22	88.5	G1	10	1.5	900	77	3400	-15	
60	S23	88.5	G1	10	1.5	900	82	3000	-10	
61	S24	88.5	G1	10	1.5	900	81	3000	-5	
62	S25	88.5	G1	10	1.5	900	78	3000	+5	
63	S1	90.0	G4	10	0	900	64	1300	-15	
64	S1	96.0	G7	4	0	900	—	—	—	焼結不十分
65	S1	87.5	G12	12	0.5	900	66	3000	-10	
66	S1	87.0	G16	12	1.0	900	73	2000	-10	
67	S1	88.0	G4	12	0	900	65	1300	-20	
119	S42	88.5	G1	10	1.5	900	63	1000	-150	

*印は本発明の範囲外

【0027】試料No. 1~5、11~12、15、16、19、20、23、24、27、28、31、32、34、35、37、38、40、41、43~45、48、49、51、52、55~63、65~67に示すように、本発明の範囲内であってかつ好ましい組成範囲内の誘電体磁器組成物は、焼成温度を900℃以下にすることができる、また、比誘電率も高いものが得られ、誘電率の温度係数(TCC: ppm/℃)の絶対値

も小さく、Q値も高くすることができた。また、試料No. 43、63、67とそれ以外のものとの比較でわかるように、CuOを含有させた場合には、Q値や誘電率を高めることができた。なお、表中において、未焼結とは焼結できないことを意味し、焼結不十分とは本実施例の条件では焼結性が低かったがより適当な条件下では焼結可能であることを意味する。さらに、耐湿性不良とは耐湿性が不良で実用不可であることを意味し、耐湿性不十分とは耐湿性がやや低いものの特定条件下では十分に

実用可能であることを意味する。

【0028】これに対して、試料No. 10、14、17、18、21、22、25、26、29に示すように、本発明の範囲外の誘電体磁器組成物では、焼結できなかったり、焼結できたとしても耐湿性が不良となつた。

【0029】なお、副成分として含有するCuOは、上記実施例のように磁器組成物とガラス組成物との混合物にCuO粉末を加えて混合する方法以外に、あらかじめ表3および表4に示す割合となるようにCuOを混合したガラス組成物を作製しておき、それを表3および表4の割合となるよう高周波用磁器組成物に添加しても同様の効果が得られる。

【0030】(実施例2) 次に、図2ないし図4を参照しながら、本発明にかかるセラミック電子部品の一実施例について説明する。この実施例では、セラミック電子部品としてLCフィルタ10を製造した。まず、実施例1の表3の試料No. 1に示す磁器組成物を用いて、スラリーを作製し、ドクターブレードを用いたキャスティング法で40μm厚のセラミックグリーンシートを作製した。乾燥後、これを打ち抜いて所定の大きさのセラミックグリーンシート12とした。次いで、これらセラミックグリーンシート12のそれぞれについて、図2に示すようなコンデンサパターン14、コイルパターン16などをAgペーストを用いてスクリーン印刷した。そして、パンチャーによりバイアホール用の孔18を開け、Agペーストを充填した。その後、これらのグリーンシートを積み重ねて圧着して積層体とした後、900℃で焼成し、外部電極21、22、23および24を形成し

て、図3に斜視図を、図4に等価回路図を示すLCフィルタを得た。同様にして実施例1の表4の試料番号43に示す磁器組成物を用いてLCフィルタを製造した。以上のようにして、いずれの場合も、積層工法により、高誘電率、高Q値を持つLC複合部品を得ることができた。なお、同様にして、本発明にかかる誘電体磁器組成物を用いて他のLC複合部品その他のセラミック電子部品を製造することができる。

【0031】(実施例3) 次に、本発明にかかる磁器組成物の別の実施例を説明する。まず、BaOとTiO₂とR_eO_{3/2}(R_eは希土類元素)のモル比が表5の主成分の欄に示す組成比となるようにBaCO₃、TiO₂、R_eO_{3/2}を秤量混合した。次に、Bi₂O₃の粉末を表5の副成分の欄に示す組成比(主成分100重量部に対する重量比)となるように混合物中に添加し、十分に混合した後、1150℃で1時間仮焼した。ついで、この仮焼物を粉碎して混合した後、1300~1400℃で焼成した。この焼成物を再び粉碎して、表5に示す第1磁器組成物としての高周波用磁器組成物S26~S41を作製した。ついで、S26~S41までの各磁器組成物の比誘電率、Q値及び誘電率の温度係数(ppm/℃)を測定した。この測定結果を表5に併せて示す。これらを以下に示す誘電体磁器組成物の調整に用いた。なお、表5において、R_eO_{3/2}の欄には、R_eとして使用した希土類元素の元素記号を示した。また、Bi₂O₃量は、主成分100重量部に対する重量%である。

【0032】

【表5】

第1磁器組成物 No.	主成分組成(モル比)			副成分 重量比 Bi ₂ O ₃	比誘電率 ϵ	Q at 1GHz	誘電率の温 度係数 (ppm/ °C)
	BaO	TiO ₂	ReO _{3/2}				
S 2 6	13	61	Nd:26	10	105	4000	+35
S 2 7	15	70	Nd:15	10	95	2000	-60
S 2 8	15	55	Nd:30	10	90	2500	-80
S 2 9	5	70	Nd:25	15	75	3000	-50
S 3 0	5	55	Nd:40	10	64	2000	+40
S 3 1	20	60	Nd:20	10	110	3000	-90
S 3 2	10	75	Nd:15	10	82	2500	-100
S 3 3	2	65	Nd:33	10	60	2000	+30
S 3 4	10	50	Nd:40	10	57	2000	+60
S 3 5	13	61	Nd:28	0	65	3500	+40
S 3 6	13	61	Nd:26	3	82	3800	+40
S 3 7	13	61	Nd:28	20	101	3000	-20
S 3 8	13	61	Nd:28	35	85	500	-80
S 3 9	13	61	Pr:26	10	99	4000	-5
S 4 0	13	61	Sm:26	10	97	4500	+5
S 4 1	13	65	22 (Pr/Nd=0.5/0.5)	10	103	4000	+5

【0033】ガラス組成物に関しては、表6に示す組成比(重量比)になるように、BaO, SrO, CaO, MgO, B₂O₃, SiO₂, Li₂Oをそれぞれ秤量し十分混合した後、1100°C~1400°Cの温度で溶融させ、水中投入して急冷後、湿式粉碎してガラス組成物G 3 1~G 4 4を作製した。なお、表6にお

いて、Rはアルカリ土類金属を示す。また、RO総量、B₂O₃、SiO₂、Li₂Oの量は、それぞれのガラス組成物中の重量%である。

【0034】

【表6】

ガラス組成物 No.	アルカリ土類酸化物RO					B ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O			
	RO 組量	RO中の各成分の重量%									
		BaO	SrO	CaO	MgO						
G 3 1	61	82	11	5	2	14	23	2			
G 3 2	30	82	11	5	2	29	39	2			
G 3 3	40	82	11	5	2	25	33	2			
G 3 4	80	82	11	5	2	5	13	2			
G 3 5	90	82	11	5	2	3	5	2			
G 3 6	67	82	11	5	2	1	30	2			
G 3 7	50	82	11	5	2	30	18	2			
G 3 8	44	82	11	5	2	40	14	2			
G 3 9	40	82	11	5	2	8	50	2			
G 4 0	30	82	11	5	2	8	60	2			
G 4 1	63	82	11	5	2	14	23	0			
G 4 2	62.5	82	11	5	2	14	23	0.5			
G 4 3	57	82	11	5	2	12	21	10			
G 4 4	55	82	11	5	2	11	19	15			

【0035】次に、磁器組成物S 2 6～S 4 1に、それ表7および表8に示す組成比（重量比）でG 3 1～G 4 4のガラス組成物およびCuO粉末を加えて十分に混合した。さらに、この混合物に対して副成分（第2磁器組成物）として、表7および表8に示す重量比となるようにTi₂O₃、CaTiO₃、SrTiO₃、Nd₂Ti₂O₇を加えて十分に混合して調合原料とした。さらにこの調合原料に対して適当量のバインダ、可塑材、溶剤を加え、混練してスラリーを得た。こうして得たスラリーをドクターブレード法により厚さ50μmのシート状に成形し、成形されたセラミックグリーンシートを

縦30mm横10mmの大きさにカットして、0.5mmの厚さに圧着した。この後、大気中、900℃以下の温度で1時間焼成し、試料No. 68～118の板状の誘電体磁器組成物を得た。そして、これらの試料について、比誘電率、Q値、誘電率の温度係数（ppm/℃）の各特性について測定した。これらの結果を表7および表8に併せて示す。なお、表7および表8における各成分量は、それぞれの誘電体磁器組成物中の重量%である。また、比誘電率は1MHzで測定した。

【0036】
【表7】

試料 No.	磁器 組成物		ガラス 組成物		副添加物 (第2磁 器組成物 量 wt%	CuO 量	焼成 温度 °C	比誘 電率 <i>e</i>	Q	誘電率 の温度 係数 ppm/°C	備 考
	No.	量	No.	量							
68	S26	99.0	G43	0.5	TiO ₂ :0.1	0.4	900	—	—	—	焼結不十分
69	S26	97.5	G43	2.0	TiO ₂ :0.1	0.4	900	90	1500	+10	
70	S26	88.5	G31	20	TiO ₂ :10	1.5	900	58	1200	-10	
71	S26	58.5	G31	30	TiO ₂ :10	1.5	900	47	500	+20	
72	S26	80.0	G31	10	TiO ₂ :10	0	900	67	2000	-25	
73	S26	77.0	G31	10	TiO ₂ :10	3.0	900	85	3500	-50	
74	S26	75.0	G31	10	TiO ₂ :10	5.0	900	105	2000	-200	
75	S26	88.5	G31	10	TiO ₂ :2	1.5	900	79	3700	-15	
76	S26	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	81	3800	-45	
77	S26	58.5	G31	10	TiO ₂ :30	1.5	900	89	2800	-115	
78	S28	48.5	G31	10	TiO ₂ :40	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
79	S26	86.5	G31	10	CaTiO ₃ :2	1.5	900	82	3300	-35	
80	S26	58.5	G31	10	CaTiO ₃ :30	1.5	900	93	2300	-75	
81	S26	48.5	G31	10	CaTiO ₃ :40	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
82	S28	88.5	G31	10	SrTiO ₃ :2	1.5	900	82	3200	-45	
83	S26	58.5	G31	10	SrTiO ₃ :30	1.5	900	125	1800	-145	
84	S26	48.5	G31	10	SrTiO ₃ :40	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
85	S26	78.5	G31	10	TiO ₂ +SrTiO ₃ :5:5	1.5	900	98	2500	-95	
86	S26	48.5	G31	10	TiO ₂ +SrTiO ₃ :20:20	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
87	S26	83.5	G31	10	Nd ₂ Ti ₂ O ₇ :5	1.5	900	75	3200	+5	
88	S26	78.5	G31	10	Nd ₂ Ti ₂ O ₇ :10	1.5	900	73	2900	+15	
89	S26	58.5	G31	10	Nd ₂ Ti ₂ O ₇ :30	1.5	900	63	1800	+40	
90	S28	48.5	G31	10	Nd ₂ Ti ₂ O ₇ :40	1.5	900	—	—	—	焼結不十分
91	S27	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	73	1700	-140	
92	S28	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	70	2000	-150	
93	S29	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	51	2500	-130	

*印は本発明の範囲外

【0037】

【表8】

試料 No.	磁器 組成物		ガラス 組成物		副添加物 量(第2 磁器組成 物) wt%	CuO 量	焼成 温度 ℃	比誘 電率 ϵ	Q	誘電率 の温度 係数 ppm/°C	備 考
	No.	量	No.	量							
94	S30	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	45	1100	-40	
95	S31	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	85	2000	-160	
96	S32	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	58	1800	-200	
97	S33	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	39	1000	-50	
98	S34	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	37	1000	-20	
*99	S35	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	45	2500	-40	
100	S36	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	60	3000	-40	
101	S37	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	77	2000	-80	
102	S38	78.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	70	300	-160	
103	S39	86.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	75	2800	-80	
104	S40	58.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	73	3000	-70	
105	S41	58.5	G31	10	TiO ₂ :10	1.5	900	80	2700	-70	
*106	S26	78.5	G32	10	TiO ₂ :10	1.5	900	—	—	—	未焼結
107	S26	78.5	G33	10	TiO ₂ :10	1.5	900	75	3000	-30	
108	S26	78.5	G34	10	TiO ₂ :10	1.5	900	83	3600	-50	
*109	S26	78.5	G35	10	TiO ₂ :10	1.5	900	84	3500	-55	耐湿不良
*110	S26	78.5	G36	10	TiO ₂ :10	1.5	900	—	—	—	未焼結
111	S26	78.5	G37	10	TiO ₂ :10	1.5	900	82	3500	-45	
*112	S26	78.5	G38	10	TiO ₂ :10	1.5	900	83	3500	-50	耐湿不良
113	S26	78.5	G39	10	TiO ₂ :10	1.5	900	78	4000	-40	
*114	S26	78.5	G40	10	TiO ₂ :10	1.5	900	—	—	—	未焼結
*115	S26	78.5	G41	10	TiO ₂ :10	1.5	900	—	—	—	未焼結
116	S26	78.5	G42	10	TiO ₂ :10	1.5	900	76	3300	-40	
117	S26	78.5	G43	10	TiO ₂ :10	1.5	900	83	3500	-45	
*118	S26	78.5	G44	10	TiO ₂ :10	1.5	900	84	3000	-50	耐湿不良

*印は本発明の範囲外

【0038】表7および表8に示すように、本発明の範囲内の試料のうちNo. 69~77、79、80、82、83、85、87~89、91~98、100~105、107、108、111、113、116、117の誘電体磁器組成物は、焼成温度が900°C以下で、比誘電率も高く、Q値も高くすることができた。また、副成分としてのTiO₂、CaTiO₃、SrTiO₃、Nd₂Ti₂O₇の種類と量を調整することにより、誘電率の温度係数(TCC: ppm/°C)を所望の値に調整することができた。

【0039】これに対して、試料No. 106、109、110、112、114、115、118は、表7および表8の備考欄に示す理由で、本発明の範囲外の誘電体磁器組成物となった。

【0040】なお、副成分として含有するCuOは、上記実施例のように磁器組成物とガラス組成物との混合物にCuO粉末を加えて混合する方法以外に、あらかじめ表7および表8に示す割合となるようにCuOを混合したガラス組成物を作製しておき、それを表7および表8に示す割合となるよう高周波用磁器組成物に添加しても同様の効果が得られることを確認した。

【0041】

【発明の効果】本発明の誘電体磁器組成物によれば、比抵抗の小さい金、銀、銅のいずれかを主成分とする導体の融点よりも低い温度で焼結することができる。しかも、高周波域、特にマイクロ波、ミリ波領域において比誘電率(ϵ)が高く、誘電率ないし静電容量の温度安定性に優れた誘電体磁器組成物を得ることができる。また、第1磁器組成物とガラス組成物との混合物に副成分

として CuO を添加すれば、さらに焼結温度を下げることができ、Q値や誘電率を高くすることができる。さらに、副成分として誘電率の負の温度特性を有する第2磁器組成物としての TiO_2 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、または正の温度特性を有する $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ を含ませることにより、誘電体磁器組成物の誘電率の温度係数を所望の値に調整することができる。従って、このような誘電体磁器組成物を用いることにより、金、銀、銅などの比抵抗の低い内部電極と同時焼成が可能となり、これらの電極を内蔵化した高周波と特性に優れた誘電体や多層回路基板を得ることが可能になる。また、この誘

電体磁器組成物を用いれば、積層工法により高誘電率、高Q値を持つLC共振器やLCフィルタ等の電子部品をさらに小型化することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

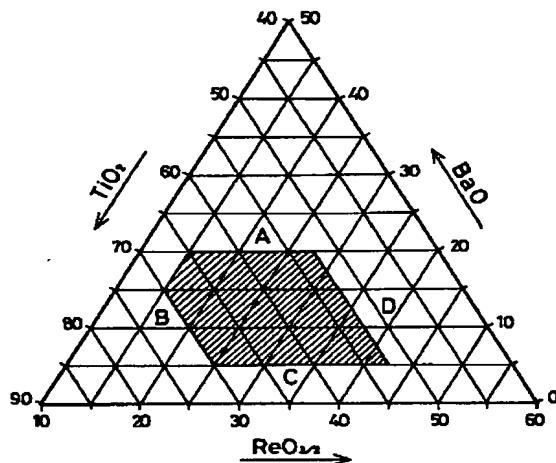
【図1】 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Re}_{x}\text{O}_{3/2}$ （但し、 Re_x は希土類元素）系の磁器組成物の三元組成図である。

【図2】本発明にかかるセラミック電子部品の一実施例としてのLCフィルタの分解斜視図である。

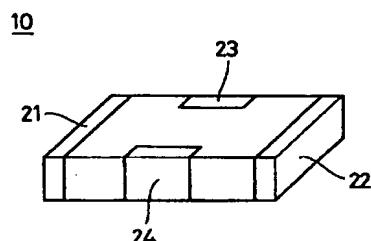
【図3】図2に示すLCフィルタの斜視図である。

【図4】図3に示すLCフィルタの等価回路図である。

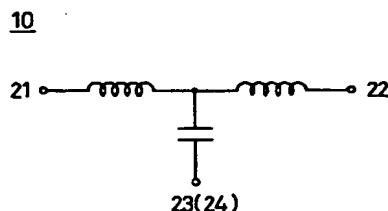
【図1】



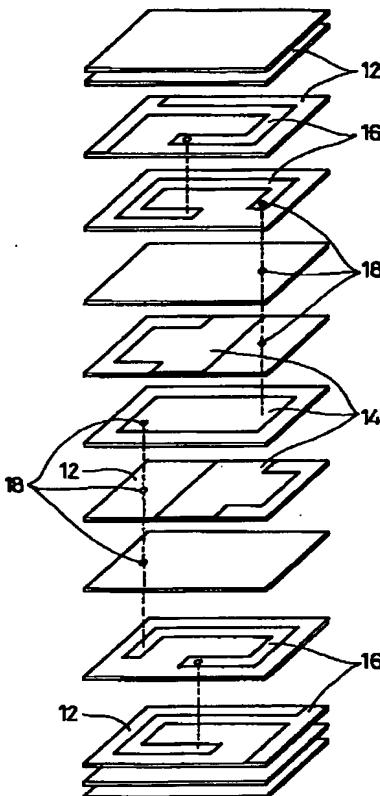
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
H 01 P 1/203
1/205
11/00
H 03 H 7/075

識別記号

F I		
H 01 P 11/00	K	
H 03 H 7/075	A	
C 04 B 35/00	J	
H 01 G 4/40	3 2 1 A	